

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-173876

(43)Date of publication of application : 23.06.2000

(51)Int.Cl.

H01G 9/10
H01G 9/035

(21)Application number : 10-345965

(71)Applicant : RUBYCON CORP

(22)Date of filing : 04.12.1998

(72)Inventor : KOMATSU AKIHIKO

(54) SEALER FOR ELECTROLYTIC CAPACITOR AND ELECTROLYTIC CAPACITOR PROVIDED THEREWITH**(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an electrolytic capacitor which is low in impedance and excellent in low-temperature characteristics by a method wherein a sealer for the electrolytic capacitor comprises peroxide-vulcanized butyl rubber as a material component.

SOLUTION: A rubber sealer is made of rubber (PO vulcanized rubber) composed of a rubber component formed of three-component copolymer consisting of isobutylene, isopropylene, and divinylbenzene and dicumyl peroxide (peroxide) used as a vulcanizing agent. A preferable electrolytic solution composition combined with the sealer comprises a solvent composed of an organic solvent and 20 to 80 wt.% water to all the solvent and a solute of one or more elements selected out of a group composed of carboxylic acids, their salts, inorganic acids and their salts as basic components. Furthermore, one or more elements selected out of chelate agent, gluconic acid, gluconic acid lactone, 2-hydroxybenzyl alcohol, diacetic acid L-glutamate or its salt, nitro-compound, and saccharides are added as additives.

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-173876

(P2000-173876A)

(43) 公開日 平成12年6月23日 (2000.6.23)

(51) Int.Cl.⁷H01G 9/10
9/035

識別記号

FI

H01G 9/10
9/02

テマコード* (参考)

E

311

審査請求 未請求 請求項の数5 OL (全8頁)

(21) 出願番号 特願平10-345965

(22) 出願日 平成10年12月4日 (1998.12.4)

(71) 出願人 000190091

ルビコン株式会社

長野県伊那市大字西箕輪1938番地1

(72) 発明者 小松 昭彦

長野県伊那市大字西箕輪1938番地1 ルビ
コン株式会社内

(74) 代理人 10007/517

弁理士 石田 敬 (外4名)

(54) 【発明の名称】 電解コンデンサ用封口体及びそれを用いた電解コンデンサ

(57) 【要約】

【課題】 低インピーダンスで低温特性に優れ、寿命特性が良好であり、しかも水の含有割合が大きい混合溶媒を使用した電解コンデンサとその封口体を提供すること。

【解決手段】 20～80重量%の有機溶媒と80～20重量%の水とからなる水性混合溶媒とする電解コンデンサにおいて、材料構成成分として過酸化合物加硫のブチルゴムからなる封口体。前記封口体を含む、20～80重量%の有機溶媒と80～20重量%の水とからなる水性混合溶媒とする電解コンデンサ。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 電解液用溶媒として、全溶媒の20～80重量%の水と、プロトン系及び非プロトン系の有機溶媒から選択される一種以上の有機溶媒とを含む電解液を有する電解コンデンサ用封口体であって、材料構成成分として過酸化合物加硫のブチルゴムからなる封口体。

【請求項2】 前記ブチルゴムが、イソブチレン、イソプレン及びジビニルベンゼンの三成分系共重合体を主ポリマーとし、過酸化合物により加硫したものである、請求項1に記載の電解コンデンサ用封口体。

【請求項3】 請求項1又は2に記載の封口体、並びに全溶媒の20～80重量%の水と、プロトン系及び非プロトン系の有機溶媒から選択される一種以上の有機溶媒とを含む電解液を構成要素として有する電解コンデンサ。

【請求項4】 電解液成分とし、カルボン酸またはその塩及び無機酸またはその塩から選択される少なくとも一種以上の電解質を含む、請求項3に記載の電解コンデンサ。

【請求項5】 電解液成分として、更にキレート剤、グルコン酸、グルコン酸のラクトン、2-ヒドロキシベンジルアルコール、L-グルタミン酸二酢酸またはその塩、ニトロ化合物、糖類から選択される一種以上の添加剤を含む、請求項3又は4に記載の電解コンデンサ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電解コンデンサ用の封口体とその封止体を利用した高信頼性電解コンデンサに関し、特に、電解液用溶媒として、全溶媒の20～80重量%の水と、プロトン系及び非プロトン系の有機溶媒から選択される一種以上の有機溶媒とを含む電解液を有する電解コンデンサ用封口体とその封止体を利用する電解コンデンサに関する。

【0002】

【従来の技術】電解コンデンサは、一般的な電気部品の一つであり、種々の電気・電子製品において、主として電源回路用や、デジタル回路のノイズフィルタ二用に広く使用されている。

【0003】現在使用されている電解コンデンサにはいろいろな種類のものがあり、その一例を示すと、アルミニウム電解コンデンサ及び湿式タンタル電解コンデンサがある。その他に電解液を用いるコンデンサとして、電気二重層コンデンサがある。なお、本発明で特に優れた効果を期待できるものはアルミニウム電解コンデンサであり、したがって、以下、この種の電解コンデンサを参照して本発明を説明し、また、「電解コンデンサ」と言う場合、特に断りのある場合を除いてアルミニウム電解コンデンサを指すものとする。

【0004】従来のアルミニウム電解コンデンサは、典型的には、高純度アルミニウム箔をエッチングしてその

表面積を増加させた後、そのアルミニウム箔の表面を陽極酸化して誘電体化した陽極箔とアルミニウム表面をエッチングして表面積を増大した陰極箔とを対向して配置し、さらにそれらの箔の中間にセパレータ（隔離紙）を介在させて積層体となし、この積層体を巻き取った構造の素子に電解液を含浸する。電解液含浸後の素子をケース（一般にはアルミニウム製）に収容し、そして弾性封口体で密封して電解コンデンサが完成する。なお、電解コンデンサには、このような巻回構造以外のものもある。

【0005】上述のような電解コンデンサにおいては、電解液の特性が電解コンデンサの性能を決定する大きな要因をなす。特に近年の電解コンデンサの小型化に伴い、陽極箔あるいは陰極箔はエッチング倍率の高いものが使用されるようになり、コンデンサ本体の抵抗率が大きくなっていることから、これに用いる電解液としては、抵抗率（比抵抗）の小さな高導電性のものが常に要求される。

【0006】これまでの電解コンデンサの電解液は、エチレングリコール（EG）を主溶媒としてこれに水を約10重量%程度まで加えて構成した溶媒に、電解質としてアジピン酸、安息香酸などのカルボン酸又はそのアンモニウム塩を溶解したものが一般的である。このような電解液では、比抵抗は $1.5\Omega \cdot m$ （ $150\Omega \cdot cm$ ）程度である。

【0007】コンデンサにおいては、その性能を十分に発揮するため、インピーダンス（Z）を低下させることが絶えず求められている。インピーダンスは種々の要因により決定し、例えばコンデンサの電極面積が増加すれば低下し、そのため大型コンデンサになれば自ずと低インピーダンス化が図られる。また、セパレータを改良することで低インピーダンス化を図るアプローチもある。とは言え、特に小型のコンデンサにおいては、電解液の比抵抗がインピーダンスの大きな支配因子となっている。

【0008】最近では、非プロトン系の有機溶媒、例えばGBL（ γ -ブチロラクトン）などを使用した低比抵抗の電解液も開発されている（例えば、特開昭62-145713号公報、特開昭62-145714号公報及び特開昭62-145715号公報を参照された）。しかし、この非プロトン系電解液を用いたコンデンサは、低比抵抗が $1.0\Omega \cdot cm$ 以下の電子伝導体を用いた固体コンデンサに比べると、インピーダンスがはるかに劣っている。

【0009】また、アルミニウム電解コンデンサは、電解液を使用するために低温特性が悪く、100kHzにおける $-40^{\circ}C$ でのインピーダンスと $20^{\circ}C$ でのインピーダンスとの比： $Z(-40^{\circ}C)/Z(20^{\circ}C)$ は約40と、かなり大きいのが実情である。加えて、電解液に水が含まれるような場合、低温環境下における使用中に

(3) 000-173876 (P2000-173876A)

凍結するというような問題も発生する。このような現状に鑑みて、現在、低インピーダンスで、しかも低温特性に優れたアルミニウム電解コンデンサを提供することが望まれている。

【0010】さらに、アルミニウム電解コンデンサの電解液においてその溶媒の一部として用いられる水は、陽極箔や陰極箔を構成するアルミニウムにとって化学的に活性な物質であり、したがって、陽極箔や陰極箔に作用して水和反応を引き起こすという問題をかかえている。具体的には、アルミニウムと水の水和反応の結果として水素ガスが発生し、これがケース内に充満してケースの膨れを引き起こし、外観不良はもちろんのこと、例えば、隣接する基板に接触したような場合、ショートなどの不具合が発生する。このような不具合は、電解コンデンサの短寿命化を招くものであり、解消することが望まれている。

【0011】従来、このような電解コンデンサの弾性封口体としては、天然ゴム(NR)、スチレンブタジエン(SBR)、エチレンプロピレンターポリマー(EP T)などの素材のものが用いられてきた。

【0012】電解液の改善に例を取ると、電解液の溶媒として、N, N-ジメチルホルムアミド(DMF)やγ-ブチロラクトン(GBL)が使用されるようになってきている。ところが、N, N-ジメチルホルムアミド(DMF)やγ-ブチロラクトンは、揮発性が高く、従来の弾性封口体では電解液が蒸気として透過してしまうため、電解コンデンサの信頼性を維持できなかった。

【0013】以上のような背景の中で、より機密性の高いブチルゴム、具体的には、イソブチレン・イソプレンゴム(IIR)が使用されるようになった。このブチルゴムの加硫方法としては、イオウ加硫、キノイド加硫、樹脂加硫などがある。この内、イオウ加硫のものは、封口体としての硬度が不足し、また、圧縮永久歪みなどの物性に劣る。樹脂加硫のものが耐熱性、圧縮永久歪み、反発弾性において優れているが、樹脂加硫ブチルゴムにおいても長時間高温中に放置すると軟化してきてしまい(硬度低下)、更にバロゲンを含むためにコンデンサの封口体として使用した場合、腐食、内部のリード線の腐食断線が発生するという欠点があった。

【0014】気密性の低下は、電解成分の蒸発ひいてはドライアップを招き、コンデンサの著しい特性劣化をもたらす。また高温条件下で、コンデンサ内部の圧力が上昇した際、封口体が劣化したり硬度が低下、あるいは弾性力の保持が低下したりして、本来の封止能力を維持できない状態にあると、異常時には作動するはずの防爆弁が作動せず、コンデンサ特性の著しい劣化ばかりか重大な事故を招きかねない。そのためにも、封口体においては気密性の保持と高温条件下でも安定した封止能力と弾性特性が維持できるものが望まれる。防爆弁は、作動の際には周囲に対する影響が少なく、封口体とは異なる位

置に設置されており異常時に封口体の脱栓による回路基板等への破壊的影響を極力少なくする手段である。

【0015】また、一方厳しい低温条件下にさらされた場合、従来のゴムを含む弾性封口体は、弾性を失い密封効果を減ずる欠点もあり、益々厳しくなる電解コンデンサの使用環境条件(-40℃~105℃)に十分耐え得るものではなかった。

【0016】封口体のブチルゴムの耐熱性を改善するために、イソブチレン、イソプレン、ジビニルベンゼンの3成分共重合体をポリマーとして過酸化物加硫した架橋化IIRが提案されている(特開昭55-158621号公報)。この架橋化IIRは、上記した樹脂加硫のものに比べて耐熱性は良好である。しかし、有機溶媒を多く用いるコンデンサ(溶媒系における水濃度30重量%未満)においては、有機溶媒系に対する気密特性において劣るため、高温長時間のコンデンサ試験を行うと電解液の透過散逸による特性変化が大きくなってしまいうという欠点があった。

【0017】いずれにしても、上記先行技術を含めて、従来技術においては、電解液、特に溶媒系における水分濃度が高い(20重量%~80重量%、好適には30重量%~80重量%、最も好適には45重量%~80重量%)電解液と封口体の材質の關係に着目して、優れた特性を有するコンデンサを開発する考えはなかった。

【0018】また、電解コンデンサの低温でも固化し難く、高沸点でも溶解性が大きく、イオン解離させやすい極性の強い溶媒、例えば、N, N-ジメチルホルムアミドなどを用いて広い範囲で優れた特性を示す電解液の開発が進められている。しかしながら、このような極性の高い溶媒を用いると、封口体に対する溶解性も高く、封口体を溶解し、電解液の蒸散の原因となる。

【0019】更に、高温長寿命用のコンデンサには、電解液も高信頼性のものを用いる必要があり、γ-ブチロラクトンと有機酸の4級アンモニウム塩との組合せによる低比抵抗電解液が使用されるようになってきている。しかし、この4級アンモニウム塩を用いた電解液と、初期において、気密性の良いIIRの封口体を組合せた電解コンデンサでも、封口体のリード線貫通孔付近から電解液が漏出してきてしまうという問題点もある。

【0020】このように、益々高性能を要求される電解コンデンサにあつては、電解液そのものの開発と共に、セパレータの開発及び封口体の開発が重要なテーマである。本発明者は、特に、封口体は、電解液、特に溶剤との組み合わせに対して細心の注意を払うことが重要であることを認識して、本発明を開発するに至った。

【0021】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記の問題点に鑑みてなされたものであり、高性能電解液に適した、低温特性、耐熱性、気密性および高信頼性の封口体を提供すること、更にその封口体を用いて、低インピーダン

(4) 000-173876 (P2000-173876A)

スでかつ低温特性に優れ、寿命特性に優れた電解コンデンサを提供することを解決課題とする。

【0022】

【課題を解決するための手段】本発明は、電解液用溶媒として、全溶媒の20～80重量%の水（好適には30重量%～80重量%、最も好適には45重量%～80重量%）と、プロトン系及び非プロトン系の有機溶媒から選択される一種以上の有機溶媒とを含む電解液を有する電解コンデンサ用の封口体であって、材料構成成分として過酸化物加硫のブチルゴムを含む封口体、及びその封口体を用いた電解コンデンサである。

【0023】本発明の最大の特徴の一つは、電解液、特にその溶媒系とコンデンサ封口体の材質との関係の重要さに着目し、高濃度の水を溶媒成分とする電解コンデンサ駆動用電解液の有する電解液性能、即ち低インピーダンスで、低温特性、広範囲の温度範囲で優れたインピーダンス特性などがコンデンサに提供できると共に、その電解液、特にその溶媒系に非常によくマッチして、溶解、劣化作用を受けず、ドライアップの恐れがなく、異常時の高圧にも十分耐えるだけの弾性・強度を維持しうる、前記電解液に対して適した封口体を見出した所にある。即ち、電解液と封口体のそれぞれのもつ長所を最大限に活用できる組合せを見出した所にその技術的特徴がある。

【0024】本発明の封口体の使用対象である電解コンデンサの電解液では、溶媒成分として、上記した有機溶媒のほかに水を使用し、特に本発明の場合、比較的に多量の水を含むという点で従来の電解液とは区別される。本発明に係る電解コンデンサの電解液は、このような水分濃度の高い溶媒を使用することで、溶媒の凝固点を低下させ、それにより低温での電解液のインピーダンス特性を改善して、低温と常温でのインピーダンス比が小さいことで示される良好な低温特性を実現することができる。

【0025】本発明は、前記ブチルゴムが、イソブチレン、イソプレン及びジビニルベンゼンの三成分系共重合体を主ポリマーとし、過酸化物により加硫したものである、電解液用溶媒として、全溶媒の20～80重量%の水と、プロトン系及び非プロトン系の有機溶媒から選択される一種以上の有機溶媒とを含む電解液を有する電解コンデンサ用封口体である。

【0026】本発明は、先の各発明の封口体、並びに全溶媒の20～80重量%の水と、プロトン系及び非プロトン系の有機溶媒から選択される一種以上の有機溶媒とを含む電解液を構成要素として有する電解コンデンサである。

【0027】また、本発明は、電解液成分として、カルボン酸またはその塩及び無機酸またはその塩から選択される少なくとも一種以上の電解質を含むことを特徴とし、先の各発明の封口体、並びに全溶媒の20～80重

量%の水と、プロトン系及び非プロトン系の有機溶媒から選択される一種以上の有機溶媒とを含む電解液を構成要素として有する電解コンデンサである。

【0028】更に、本発明は、電解液成分として、更にキレート剤、グルコン酸、グルコン酸のラクトン、2-ヒドロベンジルアルコール、L-グルタミン酸二酢酸またはその塩、ニトロ化合物、糖類から選択される一種以上の添加剤を含むことを特徴とする、前記各発明に係る電解コンデンサである。

【0029】

【発明の実施の形態】本発明の弾性封口体自体の製法は、従来のゴム封口体の製法によって製造することができる。例えば、イソブチレン、イソプレン及びジビニルベンゼンの三成分系共重合体を主成分とし（過酸化物加硫が可能なエチレンプロピレンターポリマーをブレンドすることもできる）、加硫剤として、ジクミルパーオキシドなどの過酸化物を用いて加硫する。

【0030】イソブチレン、イソプレン、ジビニルベンゼンの三成分共重合体をポリマーとして過酸化物加硫すると、ジビニルベンゼンの二重結合が解けてC-Cボンドの架橋を形成するので従来のIIRよりも耐熱性が向上する。

【0031】加硫剤として用いられる過酸化物としては、ジクミルパーオキシド(DQPO)、ベンゾイルペルオキシド、1・1-ビス(tert-ブチルペルオキシ)3・3・5-トリメチルシクロヘキサン、2・5-ジメチル2・5ジ(ベンゾイルペルオキシ)ヘキサン、ジ-tert-ブチルペルオキシジイソプロピルベンゼン、tert-ブチルペルオキシベンゾエイト、tert-ブチルクミルペルオキシド、2・5-ジメチル-2・5ジ(tert-ブチルペルオキシ)ヘキサン、ジ-tert-ブチルペルオキシド、2・5-ジメチル-2・5ジ(tert-ブチルペルオキシ)ヘキシン-3(DDBPH)、1・3-ビス(tert-ブチルペルオキシイソプロピル)ベンゼン、n-ブチル4・4'-ビス(tert-ブチルペルオキシ)バレレートなどが例示できる。その内、ジクミルパーオキシドが、優れた電解コンデンサの封止効果をもつ封口体を得るのに適している。

【0032】上記過酸化物は、単独または数種類組合せて使用するが、1種類または2～3種類を添加するのが普通である。過酸化物濃度は、ゴム100重量部に対して、0.3～5重量部程度である。

【0033】イソブチレン、イソプレン、ジビニルベンゼンの三成分共重合体をポリマーとして過酸化物加硫するIIRを封口体として、溶媒中の水分濃度の高い電解液に対する封口体として使用する場合、そのIIRの持つ封口機能・効果を最大限に発揮できる。

【0034】本発明の電解コンデンサも、上記した電解液と同様に、常用の技法に従って製造することができる。例えば、表面を陽極酸化して誘電体化したアルミニ

ウムから製作した陽極箔と、この陽極箔の誘電体化した面に対向するアルミニウム製の陰極箔と、陽極箔と陰極箔との間に介在するセパレータ（隔離紙）とから構成したコンデンサ素子に本発明に係る電解液を含浸した後、その素子を適当なケース内に、本発明の封口体を用いて密封することによって、アルミニウム電解コンデンサを製造することができる。

【0035】水の含有量が20重量%より少ない場合にも、80重量%を超える場合にも、電解液の凝固点降下の度合いは不十分となり、電解コンデンサの良好な低温特性を得るのが困難になる。電解液中におけるより好適な水の含有量は、30重量%～80重量%であり、最も好ましくは、45重量%～80重量%である。

【0036】水と混合して使用する有機溶剤としては、プロトン系と非プロトン系を任意に使用することができる。適当なプロトン系溶媒の例としては、アルコール化合物を挙げることができる。また、ここで有利に使用することのできるアルコール化合物の具体的な例としては、以下に列挙するものに限定されるわけではないけれども、エチルアルコール、プロピルアルコール、ブチルアルコールなどの一価アルコール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコールなどの二価アルコール（グリコール）、グリセリンなどの三価アルコールなどを挙げることができる。また、適当な非プロトン系溶媒の例としては、ラクトン化合物などを挙げることができる。また、ここで有利に使用することのできるラクトン化合物の具体的な例としては、 γ -ブチロラクトンやその他の分子内分極化合物などを挙げることができる。有機溶媒は、プロトン系溶媒と非プロトン系溶媒の中から選択される1種以上を使用することができる。複数種のプロトン系溶媒を使用してもよく、複数種の非プロトン系溶媒を使用してもよく、あるいはプロトン系溶媒と非プロトン系溶媒の混合系を使用してもよい。

【0037】本発明に係る電解液における電解質としては、カルボン酸、カルボン酸の塩、無機酸又は無機酸の塩が用いられ、これらの電解質成分は、単独で使用してもよく、あるいは2種以上を組み合わせ使用してもよい。

【0038】電解質成分として使用可能なカルボン酸の例としては、以下に列挙するものに限定されるわけではないけれども、蟻酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、 p -ニトロ安息香酸、サリチル酸及び安息香酸に代表されるモノカルボン酸や、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、フマル酸、マレイン酸、フタル酸及びアゼライン酸に代表されるジカルボン酸などが含まれ、例えばクエン酸やオキシ酪酸のようにヒドロキシル基などの官能基を持ったカルボン酸なども使用可能である。

【0039】また、同じく電解質成分として使用可能な無機酸の例としては、以下に列挙するものに限定される

わけではないけれども、リン酸、亜リン酸、次亜リン酸、ホウ酸、スルファミン酸などが含まれる。

【0040】さらに、上記したようなカルボン酸又は無機酸の塩としては、いろいろな塩を使用することができるけれども、適当な塩としては、例えば、アンモニウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、アミン塩、アルキルアンモニウム塩などが含まれる。このような塩のなかでも、アンモニウム塩を用いるのがより好ましい。カルボン酸と無機酸の塩の組合せが特にコンデンサ特性においても優れている。

【0041】さらに加えて、本発明の実施において電解質として無機酸又はその塩を使用すると、電解液の凝固点降下が期待でき、そのため電解液の低温特性の更なる向上に寄与することができる。また、無機酸又はその塩の使用は、本発明において特に使用するニトロ化合物に由来する水素ガス吸収能力（以下に詳述する）を長期間にわたって維持することができるという点でも注目値する。

【0042】電解液成分として、更にキレート剤、グルコン酸、グルコン酸のラクトン、2-ヒドロベンジルアルコール、 L -グルタミン酸二酢酸またはその塩、ニトロ化合物、糖類から選択される一種以上の添加剤を含むこともできる。

【0043】本発明の電解液において使用する電解質の量は、電解液や最終的に得られるコンデンサに要求される特性、使用する溶媒の種類や組成及び量、使用する電解質の種類などの各種のファクタに応じて、最適量を適宜決定することができる。各種添加剤成分によって改善されるコンデンサ特性については、後記の表2を参照することにより理解できる。

【0044】

【実施例】以下、実施例に基づいて本発明を詳細に説明する。

〔実施例、比較例1～3、及び従来例1、2〕アルミニウム箔を電気化学的にエッチング処理し、陽極酸化して表面に酸化皮膜を形成し、その後電極引出し用リードタブを取りつけてアルミニウム陽極箔を作った。次に、別のアルミニウム箔にやはり電気化学的にエッチング処理を施した後、電極引出し用リードタブを取り付けてアルミニウム陰極箔を作った。続いて、陽極箔と陰極箔間にセパレータ（隔離紙）を挟んで巻回することにより、コンデンサ素子を作った。そしてこのコンデンサ素子に、上記組成で調製した電解液を含浸してから、有底アルミニウムケースに電極引出し用リードタブがケースの外に出るようにして収容し、このケースの開口を弾性封口体で密封して、巻回構造の電解コンデンサ（10WV-1000 μ F）を作製した。

【0045】溶媒中の水分濃度が高く、その他の添加剤の組合せを含み、優れた電解コンデンサ特性を有するものの一例として、エチレングリコール（EG）32重量

(6) 000-173876 (P2000-173876A)

%、水43重量%、アジピン酸アンモニウム21重量%、グルコノラクトン1重量%、エチレンジアミン四酢酸3 (EDTA) 重量%を混合して電解液を調製した。その電解液を前記と同様にして、セパレータに含浸させ後、予め下記の弾性封口体材料を用いて成形した封口体により密封成形して、巻回構造の電解コンデンサ(10 WV-470 μ F)を作製して、耐久性能試験を実施した。

【0046】本発明(弾性封口体)に係る実施例では、イソブチレン、イソプロピレン、及びジビニルベンゼンとの三成分共重合体(IIR)をゴム成分とし、ジクミルパーオキシド(過酸化化物)を加硫剤としたゴム(PO加硫ゴム)で、ゴム封口体を成形する。一方比較例として、エチレン-プロピレン-ターポリマ(EPT)を封口体材料としたもの(従来例1)、スチレン-ブタジエン

ゴム(SBR)を封口体材料としたもの(従来例2)、樹脂加硫のIIRを封口体としたもの(比較例1)、IIRとEPT(エチレン-プロピレン-ターポリマー)とのブレンドを封口体としたもの(比較例2)、ベークライトを貼り合わせたIIRを封口体としたもの(比較例3)とした。

【0047】各電解コンデンサの寿命特性を評価するため、容量、 $\tan \delta$ 及びE. S. R. (等価直列抵抗)のそれぞれについて、初期値(コンデンサの作製直後の特性値)と、高温負荷試験(105℃で3000時間経過、及び5000時間経過)後の特性値の測定を行った。下記の第1表に記載のような測定値が得られた。

【0048】

【表1】

表1. 各種封口材料とその特性値の経時変化(10WV-470 μ F)

特 性 封口体材料	初期値			105℃×3000 h			105℃×5000 h		
	120Hz 容量 [μ F]	120Hz $\tan \delta$ [%]	100kHz ESR [m Ω]	容量の 減少 ΔC [%]	120Hz $\tan \delta$ [%]	100kHz E. S. R. [m Ω]	容量の 減少 ΔC [%]	$\tan \delta$ [%]	100kHz ESR [m Ω]
従来例1 BPT	481	2.8	35	-53.1	14.2	250	特性異常		
従来例2 SBR	479	2.7	36	-78.2	19.5	425	特性異常		
実施例 PO加硫IIR	478	2.7	34	-15.2	3.1	35	-17.2	3.3	36
比較例1 樹脂加硫IIR	480	2.8	34	-16.1	3.2	35	特性異常		
比較例2 IIR-EPTブレンド	483	2.7	36	-18.2	3.8	41	特性異常		
比較例3 ベークライト貼りIIR	475	2.8	35	-15.8	3.3	38	特性異常		

【0049】上記した第1表に記載の結果から理解されるように、本発明の実施例、従来例1、2、比較例1～3のものは、容量、 $\tan \delta$ 、E. S. R. の各初期値に大差はない。

【0050】しかしながら、105℃で3000時間経過した後のコンデンサ容量の減少(ΔC)は、従来例1及び2で極めて大きく、要求性能から程遠く、実用性が乏しい。 $\tan \delta$ が大きくなり、損失が大きくなることを示している。

【0051】一方、比較例1～3のものは、105℃、3000時間程度までは、実用性能を維持できるものの、105℃、5000時間に至るまでに特性異常を来し、使用不能となる。

【0052】これに対して、本願発明の封口体を用いた電解コンデンサにおいては、5000時間を超えても、コンデンサ容量の僅かの減少がある他は、 $\tan \delta$ 、E. S. R. の各値は、初期値と比べてもほぼ変化なく、要求性能を維持し続けている。このことから、本発明によれば、電解コンデンサの長寿命化が容易に達成できることが分かる。

【0053】本発明の封口体と組合せて特に優れた電解コンデンサ特性を発揮する電解液組成を下記表2に組成

例として、従来例と共に例示する。

【0054】本発明に関して好ましい組成例として、有機溶媒と多量の水を組み合わせた溶媒、並びに、カルボン酸又はその塩及び無機酸及びその塩からなる群から選択される少なくとも一種以上の電解質を電解液基本成分として、それに優れた添加効果を得られる添加剤成分を種々組み合わせた事例を挙げた。組成例1及び2は、添加剤としてグルコノラクトンとキレート化合物を組み合わせた例(この組合せの場合、通常は電解液中0.01～3重量%が好ましい。)、組成例3及び4は、グルコノラクトンと糖類を組合せた例(この組合せの場合、通常は電解液中0.01～5重量%が好ましい。)、組成例5及び6は、それぞれグルコノラクトンとグルタミン酸2酢酸とを組合せた例及びグルコノラクトンとヒドロキシベンジルアルコールとを組合せた例(これらの組合せの場合、通常は電解液中0.01～5重量%が好ましい。)、組成例7及び8は、グルコノラクトンとニトロ化合物を組合せた例(この組合せの場合、通常は電解液中0.01～3重量%が好ましい。)である。

【0055】

【表2】

:(7) 000-173876 (P2000-173876A)

表2 電解液の組成例及び従来例
(10WV-1000 μ F)

	電解液組成 (wt%)	比抵抗 30℃ ($\Omega \cdot \text{cm}$)	Z比		初・期 値			105℃ 3000時間後	
			120Hz (-40/ 20℃)	100Hz (-40/ 20℃)	容量 (μ F)	$\tan \delta$ (%)	漏れ電流 (μ A)	容量 (μ F)	漏れ電流 (μ A)
従来例-1	エチレングリコール	60.0	1.3	36.1	1008	7.0	8.5	ガス発生により500時間まで に昇作動	
	水	30.0							
従来例-2	アジピン酸アンモニウム	10.0						ガス発生により250時間まで に昇作動	
	エチレングリコール	45.0	1.1	9.7	1014	5.7	6.1		
従来例-3	アジピン酸アンモニウム	15.0						ガス発生により250時間まで に昇作動	
	エチレングリコール	30.0	1.0	7.9	1023	4.7	6.9		
従来例-4	アジピン酸アンモニウム	20.0						ガス発生により1000時間まで に昇作動	
	エチレングリコール	29.0	1.0	7.9	1022	4.8	7.0		
組成例-1	アジピン酸アンモニウム	50.0							
	ニトロ安息香酸	1.0							
組成例-1	エチレングリコール	24.2	1.1	3.8	1021	5.2	6.9	930	5.8
	水	50.0							2.2
組成例-2	コハク酸アンモニウム	24.8							
	ベンゼンスルホン酸	0.4							
組成例-2	グルコンラクトン	0.2	1.0	3.7	1009	5.4	6.2	936	6.0
	エチレングリコール	60.0							2.2
組成例-3	エチレングリコール	23.6							
	水	50.0							
組成例-3	コハク酸アンモニウム	24.8	1.1	3.8	1020	5.3	6.8	930	5.9
	グルコース	1.0							2.2
組成例-3	グルコンラクトン	0.2							
	ベンゼンスルホン酸	0.4							

【表3】

(8) 000-173876 (P2000-173876A)

表2の続き

	電解液組成 (wt%)	比抵抗 30℃ ($\Omega \cdot \text{cm}$)	Z比		初期値			105℃・3000時間後		
			120Hz (-40/ 20℃)	100kHz (-40/ 20℃)	容量 (μF)	$\tan\delta$ (%)	漏れ電流 (μA)	容量 (μF)	$\tan\delta$ (%)	漏れ電流 (μA)
組成例-4	エチレングリコール 水 グルタル酸アンモニウム グルコノラクトン ガラクトース	40 40.0 18.8 0.2 1.0	1.0	3.6	1018	5.8	6.3	937	6.4	2.1
組成例-5	エチレングリコール 水 アジピン酸アンモニウム グルコノラクトン グルタミン酸2酢酸	15.0 60.0 23.4 0.2 1.4	1.1	3.9	1025	5.3	7.0	925	5.9	2.2
組成例-6	エチレングリコール 水 グルタル酸アンモニウム グルコノラクトン ヒドロキシベンジルアルコール	40.0 40.0 19.0 0.2 1.0	1.0	3.6	1018	5.8	6.3	937	6.4	2.1
組成例-7	エチレングリコール 水 コハク酸アンモニウム ベンゼンスルホン酸 グルコノラクトン ニトコフェノール	22.0 50.0 25.0 0.4 0.2 2.6	1.1	3.8	1020	5.2	6.8	918	6.0	2.0
組成例-8	エチレングリコール 水 スルファミン酸アンモニウム リン酸 グルコノラクトン n-ニトロアセトフェノン	54.0 30.0 14.4 0.4 0.2 1.0	1.0	3.7	1010	5.4	6.1	929	6.2	2.0

【0056】

【発明の効果】以上に説明したように、本発明によれば、低インピーダンスでかつ、低温と常温でのインピーダンス比で表される低温特性に優れ、寿命特性が良好であり、しかも水の含有割合が大きい混合溶媒を使用した電解液を使用した時や高温環境下で電解コンデンサを使

用した時でも優れた性能を維持できる電解コンデンサが提供される。また、本発明で提供する封口体により、電解コンデンサの有する、低インピーダンスで、低温特性に優れた特性を十分に発揮させ、寿命特性が良好にすることができる。